

高等学校教材

GONGNENG CAILIAO DE QUEXIAN HUAXUE
功能材料的缺陷化学

蒲永平 编



化学工业出版社

高等学校教材

功能材料的缺陷化学

蒲永平 编

图书在版编目(CIP)数据

功能材料的缺陷化学 / 蒲永平编. — 北京: 化学工业出版社, 2003.12
ISBN 7-122-01880-4
I. 功… II. 蒲… III. 功能材料-缺陷-研究 IV. TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第131411号

责任编辑: 张 华

责任印制: 潘 芳 陶建群

责任校对: 关 伟

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区黄城根街24号 邮政编码 100011)
印 装: 北京市印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 16.5 字数 320千字 2004年1月北京第1次印刷



化学工业出版社

· 北 京 ·

定价: 32.80元

ISBN 7-122-01880-4

本书共 5 章。主要介绍了：缺陷化学的理论基础；一些重要氧化物的缺陷化学知识；功能材料的缺陷化学；固相反应理论；功能材料烧结过程。

本教材可作为材料科学与工程及相关专业教学用书，并可作为专业人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

功能材料的缺陷化学/蒲永平编. —北京：化学工业出版社，2007.12
高等学校教材
ISBN 978-7-122-01690-4

I. 功… II. 蒲… III. 功能材料-晶体缺陷-研究
IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 194411 号

责任编辑：杨 菁 陶艳玲
责任校对：吴 静

装帧设计：张 辉

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：北京市兴顺印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 12½ 字数 379 千字 2008 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：29.80 元

版权所有 违者必究

前 言

材料科学是 21 世纪最活跃、最富生命力、最有发展前途的学科之一。材料永远是一切科学和技术发展的奠基石，对于一个国家的现代化建设的战略重要性不言而喻。无机材料物理化学主要研究无机非金属材料制备、组成、结构、表征、性质和应用，而与缺陷、扩散与烧结有关的知识属于无机材料物理化学领域内的重要理论基础。研制一种具有特殊功能的功能陶瓷材料，离不开缺陷化学的理论作指导，目前国内尚无一本专门的教材详细介绍这方面的知识，作者尝试编写了这本书。此书的出版对进一步丰富材料科学与工程相关专业教材、出版物和参考书具有重要的意义。

全书分为 5 章，第 1 章介绍了缺陷化学的理论基础；第 2 章介绍了一些重要氧化物的缺陷化学知识；第 3 章介绍了功能材料的缺陷化学；第 4 章介绍了固相反应的某些理论；第 5 章介绍功能材料的烧结过程。在整本书的编写过程中，缺陷结构及缺陷浓度随温度、氧分压和时间的变化作为主线，贯穿于每个章节的内容。本书重点阐述功能陶瓷的组成、结构、缺陷与性能之间的关系，解释缺陷化学在材料性能中的作用，为探索研制新材料指明方向。

本书可作为大中专院校材料科学与工程及相关专业的本科生、研究生教学用书，也可供有关专业师生、材料方面科研人员、工程技术人员、技术工人及企业家参考和阅读。

在本书组稿及编写过程中，得到了西安交通大学陈寿田教授的大力支持，研究生杨文虎、王瑾菲和杨公安参与了本书文字组织工作，在此一并表示感谢。同时，对书中所引用文献资料的中外作者致以诚挚的谢意！

本书涉及多种交叉学科，内容广泛，信息量大，反映了无机材料领域的新理论、新的测试方法、新成果，但由于作者水平有限，疏漏不妥乃至错误之处在所难免，希望得到读者的批评指正。

编 者

2008 年 1 月

目 录

1 材料缺陷化学	1
1.1 缺陷化学基础	1
1.1.1 晶体缺陷的主要类型	1
1.1.2 缺陷化学符号	3
1.1.3 点缺陷和电子缺陷	5
1.1.4 缺陷化学反应方程式	8
1.2 材料缺陷化学的研究方法	11
1.2.1 色心及点缺陷的研究方法	11
1.2.2 具有空位的固体 M 的缺陷反应及其平衡常数	12
1.2.3 非化学计量化合物及其掺杂时的缺陷化学研究	14
1.3 热缺陷的平衡和浓度	16
1.3.1 热缺陷的浓度计算	16
1.3.2 点缺陷的化学平衡	17
1.3.3 影响热缺陷浓度的因素	18
1.4 固溶体和非化学计量化合物	19
1.4.1 固溶体的定义	19
1.4.2 固溶体的分类	20
1.4.3 固溶反应的书写原则	21
1.5 影响置换型固溶体固溶度的因素	22
1.5.1 离子尺寸	22
1.5.2 离子价	24
1.5.3 场强	28
1.5.4 电负性	29
1.5.5 晶体结构	29
1.6 填隙型固溶体和置换型固溶体	30
1.6.1 填隙型固溶体	30
1.6.2 置换型固溶体	31
1.7 非化学计量化合物	33
1.7.1 晶体的点缺陷和化学计量的关系	34
1.7.2 处理非化学计量化合物的两种途径	35
1.7.3 非化学计量化合物的形成条件和机理	40
1.7.4 固体中低浓度点缺陷的控制	41
1.8 固溶体的性质	42
1.9 固溶体和非化学计量化合物的研究方法	45
1.9.1 微质量法	45
1.9.2 化学分析法	46
1.9.3 差热分析法	46

1.9.4	X射线粉末衍射法	46
1.9.5	密度法	48
1.9.6	氧流量计	50
1.9.7	电子顺磁共振(EPR)	53
2	氧化物的缺陷化学	55
2.1	与缺陷相关的氧化物物理性质	55
2.1.1	非化学式量	56
2.1.2	杂质缺陷	57
2.2	MgO 材料的缺陷化学	59
2.3	NiO 材料的缺陷化学	62
2.4	TiO ₂ 材料的缺陷化学	65
2.5	ZrO ₂ 材料的缺陷化学	69
2.6	ZnO 材料的缺陷化学	73
3	功能材料的缺陷化学	76
3.1	铁电体的缺陷化学简介	76
3.1.1	铁电体的基本理论	76
3.1.2	BaTiO ₃ 铁电体的基本性质	79
3.1.3	铁电陶瓷的杂质和缺陷	83
3.2	BaTiO ₃ 材料的缺陷化学研究	90
3.3	SrTiO ₃ 材料的缺陷化学研究	92
3.4	BaTiO ₃ 和 SrTiO ₃ 半导瓷的结构与特性	97
3.4.1	钙钛矿型结构氧化物的离子半径与结合能	97
3.4.2	还原再氧化过程中氧的扩散过程	98
3.4.3	CaTiO ₃ , SrTiO ₃ 和 BaTiO ₃ 的半导化过程	98
3.4.4	钛酸锶半导瓷的再氧化	100
3.4.5	再氧化过程的扩散系数	101
3.5	BaTiO ₃ 多晶陶瓷表面态研究	102
3.6	钛酸钡陶瓷晶界结构研究	104
3.7	BaTiO ₃ 半导瓷 PTC 现象的机理	109
3.8	稀土离子掺杂 BaTiO ₃ 的缺陷化学	118
4	固相反应	123
4.1	固相反应概论	124
4.2	离子晶体的固相反应	126
4.3	有气相或液相参与的固相反应	133
4.4	固相反应实例	137
4.4.1	合成 (Ba _x Sr _{1-x})TiO ₃ 固相反应	138
4.4.2	合成 BaTiO ₃ 固相反应	139
4.4.3	MgAl ₂ O ₄ 的固相反应	142
4.4.4	其他的固相合成	143
5	烧结	146
5.1	概述	146
5.2	固态烧结模型	147

5.2.1	固态烧结的初期模型	147
5.2.2	固态烧结的中后期模型	152
5.3	烧结时的晶粒生长	155
5.4	具有液相的烧结	159
5.4.1	液相烧结理论	159
5.4.2	有液相参与的 BaTiO ₃ 陶瓷的烧结	162
5.5	热压烧结	167
5.6	烧结热力学	170
5.7	烧结理论的应用	173
5.8	烧结技术的进展	176
5.8.1	微波烧结技术	176
5.8.2	放电等离子烧结技术	181
5.8.3	选区激光烧结技术	184
5.9	陶瓷材料纳米烧结技术	186
5.10	功能陶瓷的低温共烧技术	189
	参考文献	192
3.1.1	BaTiO ₃ 晶体的基本性质	31
3.1.2	BaTiO ₃ 晶体的介电性质	32
3.1.3	BaTiO ₃ 晶体的压电性质	33
3.2	BaTiO ₃ 晶体的烧结	36
3.3	BaTiO ₃ 晶体的烧结动力学	37
3.4	BaTiO ₃ 晶体的烧结机理	38
3.4.1	烧结的初期模型	38
3.4.2	烧结的中后期模型	39
3.4.3	BaTiO ₃ 晶体的烧结动力学	40
3.4.4	BaTiO ₃ 晶体的烧结机理	41
3.4.5	BaTiO ₃ 晶体的烧结动力学	42
3.5	BaTiO ₃ 晶体的烧结机理	43
3.6	BaTiO ₃ 晶体的烧结动力学	44
3.7	BaTiO ₃ 晶体的烧结机理	45
3.8	BaTiO ₃ 晶体的烧结动力学	46
4	固相反应	50
4.1	固相反应的定义	50
4.2	固相反应的分类	51
4.3	固相反应的机理	52
4.4	固相反应的动力学	53
4.4.1	固相反应的初期模型	53
4.4.2	固相反应的中后期模型	54
4.4.3	固相反应的烧结动力学	55
4.4.4	固相反应的烧结机理	56
5	烧结	57
5.1	烧结的定义	57
5.2	烧结的分类	58

在理想的晶体结构中,所有的原子都处于规则的点阵结构的位置上,也就是平衡位置上。1926年Frenkel首先提出,在任一温度下,实际晶体的原子排列都不会是完整的点阵,即晶体中一些区域的原子的正规排列遭到破坏而失去正常的相邻关系。把实际晶体中偏离理想完整点阵的部位或结构称为晶体缺陷。晶体缺陷的存在与否,缺陷类型、数量及其运动规律,对晶体材料的许多性质(力学、物理及化学性质等)会产生巨大的影响。特别是晶体材料的电、磁、声、光、热和力学等性能,都具有结构敏感特性。晶体缺陷则是研究晶体结构敏感特性和研究材料质量的核心问题。因此,在材料制备(特别是晶体生长)和使用过程中如何控制缺陷的形成、类型及变化均是极其重要的研究课题。从原则上讲,固体材料在高温时能正常烧结的基本条件是材料内具有一定的缺陷结构与缺陷浓度;而经过烧结的固体材料所具有的各种性能都是由它们的特定结构与显微组织(包括缺陷结构与缺陷浓度)所决定的。材料缺陷化学理论正是讨论这些基本问题的,它对于固体材料烧结工艺的控制及最终性能的控制具有重要的意义。

1.1 缺陷化学基础

近几十年来,在晶体缺陷的研究中已取得了许多杰出的成果,已经建立起关于晶体缺陷的一整套理论,并成为材料科学基础理论的重要组成部分。在这个领域中,特别值得提出的是20世纪30年代由J. Frenkel、W. Schottky与C. Wagner等首先把固体的缺陷和缺陷运动与固体物性及化学活性联系起来研究;到20世纪50年代末与60年代初,克罗格-文克(Kröger-Vink)应用质量作用定律处理晶格缺陷间的关系,提出了一套缺陷化学符号。近20年来,这一理论在材料科学领域内的成功应用促使它进一步地向前发展,加上固体科学及现代检测技术的发展以及后人的工作,从而将其逐渐发展成为一个新的学科领域——缺陷化学。缺陷化学就是利用热力学和晶体化学原理来研究固体材料中缺陷的产生、运动和化学反应的规律及其对材料性能影响的科学,也是现代材料化学基础理论的重要内容之一。

1.1.1 晶体缺陷的主要类型

晶体缺陷的种类繁多,一般按其几何线度分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷等;也可按缺陷的形成和结构分类。晶体中重要缺陷的分类如图1-1所示。

(1) 点缺陷

指在晶体各方向的延伸都很小,属于原子尺度的缺陷,又叫零维缺陷。这类缺陷包括点阵结构位置上可能存在的空位和取代的外来杂质原子、间隙原子;也包括固体化合物(AB)中部分原子互相错位,即A原子占据B原子的位置,B原子占据A原子的位置,或者说在亚晶格点阵上存在有错位原子和变价的原子;还包括由空位、间隙原子和杂质原子等基本点缺陷组成的尺寸很小的复合体,如双空位、空位-溶质组元复合体等。

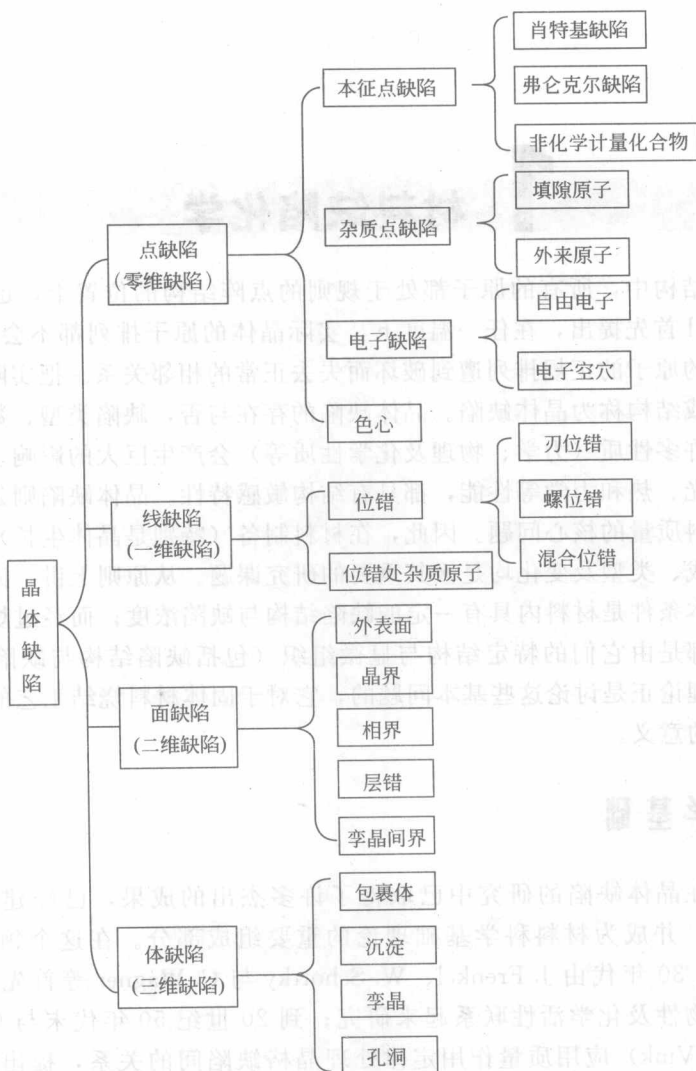


图 1-1 晶体中缺陷的分类

(2) 线缺陷

指晶体中沿某一条线附近的原子的排列偏离了理想晶体点阵结构的缺陷，又叫一维缺陷，例如晶体中的位错等。

(3) 面缺陷

其特征是只在一维方向上的尺度很小，所以又称二维缺陷。例如晶粒间界、相界和堆垛层错等。

(4) 体缺陷

指晶体中在三维方向上相对尺寸比较大的缺陷，所以也叫三维缺陷。例如，晶体中包藏的杂质、沉淀和空洞等。这些缺陷和基质晶体已经不属于同一物相，是异相缺陷。在理想的、完善的晶体中，电子均位于最低的能级，价带中的能级完全被占据着，导带中没有电子，全部空着。但在实际晶体中，由于点缺陷的存在，导致在导带中有电子载流子（用 e^- 表示），在价带中有空穴载流子（用 h^+ 表示）。这类电子和空穴也是一种缺陷，总称为电子缺陷。

固体材料中最基本和最重要的是点缺陷,包括本征缺陷和杂质缺陷,缺陷化学所研究的对象主要也是点缺陷,其次是电子缺陷和位错(即线缺陷)等。

1.1.2 缺陷化学符号

为了描述晶体中可能出现的不同类型的缺陷,在缺陷化学发展过程中,很多学者先后采用了多种不同的符号系统,但通常采用的则是由克罗格-文克(Kröger-Vink)所提出的一整套符号,它现已成为国际上通用的符号。对二元化合物 $M^{2+}X^{2-}$ 而言,各种点缺陷的克罗格-文克符号如表 1-1 所示。

表 1-1 克罗格-文克符号(以 $M^{2+}X^{2-}$ 为例)

缺陷的类型	缺陷符号	缺陷的类型	缺陷符号
金属离子空位	$V_M^{\bullet}$	阳离子空位	$V_M^{\bullet}$
非金属离子空位	$V_X^{\bullet}$	阴离子空位	$V_X^{\bullet}$
填隙金属离子	$M_i^{\bullet}$	填隙阳离子	$M_i^{\bullet}$
填隙非金属离子	$X_i^{\bullet}$	填隙阴离子	$X_i^{\bullet}$
M^{2+} 在正常结点上	M_M	L^{3+} 在 M^{2+} 的亚晶格上	L_M'
M^{2-} 在正常结点上	X_X	L^{2+} 在 M^{2+} 的亚晶格上	L_M
错位离子	M_X, X_M	L^{+} 在 M^{2+} 的亚晶格上	L_M'
溶质离子 L^{2+} (填隙型)	$L_i^{\bullet}$	缔合中心	$(V_M^{\bullet} V_X^{\bullet})$
电子	e'	无缺陷状态	0
电子空穴	$h^{\bullet}$		

注:原始的克罗格-文克符号中,上标“ $\times$ ”号表示电中性,例如 $M_i^{\times}$ 表示中性填隙金属原子,但目前习惯上常把上标“ $\times$ ”省略。

① 在克罗格-文克符号系统中,用一个主要符号来表示缺陷的名称,具体符号是:空位缺陷用 V;杂质缺陷则用该杂质的元素符号表示,异类杂质用 F;电子缺陷用 e 表示;空穴用 h 表示。

② 缺陷符号右下角的符号是标志缺陷在晶体中所占的位置:用被取代的原子的元素符号表示的缺陷是处于该原子所在的点阵格位上;用字母 i 表示缺陷是处于晶格点阵的间隙位置。

以 AB 化合物固体为例,如果它的组成偏离化学整比性,那么就意味着固体中存在有空的 A 格位或空的 B 格位,即 A 空位 V_A 或 B 空位 V_B 。也可能存在有间隙的 A 原子 A_i 或 B 原子 B_i 。若在 AB 化合物晶体中,部分原子互相占错了格位的位置,即 A 原子占据了 B 原子的位置, B 原子占据了 A 原子的位置,则分别用符号 A_B 和 B_A 表示。当 AB 晶体中掺杂了少量的外来杂质原子 F 时, F 可以占据 A 的格位(用 F_A 表示)或 B 的格位(用 F_B 表示),或者处于间隙的位置(用 E 表示)。若两种组分原子 A 和 B 在晶体中的格位同时出现空位缔合而形成复合缺陷,则可用 V_A, V_B 表示。

③ 在缺陷符号的右上角标明缺陷所带有效电荷的符号:“ $\times$ ”表示缺陷是中性,“ $\cdot$ ”表示缺陷带有正电荷,“ $'$ ”表示缺陷带有负电荷。一个缺陷总共带有几个单位的电荷,则用几个这样的符号。

有效电荷不同于实际电荷,有效电荷相当于缺陷及其四周的总电荷减去理想晶体中同一区域处的电荷之差。对于电子和空穴而言,它们的有效电荷与实际电荷相等。在原子晶体中,如硅、锗的晶体,因为正常晶格位上的原子不带电荷,所以带电的取代杂质缺陷的有效电荷就等于该杂质离子的实际电荷。在化合物晶体中,缺陷的有效电荷一般是不等于其实际电荷。

例如从含有少量 $CaCl_2$ 的 $NaCl$ 熔体中生长出来的 $NaCl$ 晶体中,可以发现少量的

Ca^{2+} 离子取代了晶格位上的 Na^+ 离子, 同时也有少量的 Na^+ 离子空位。这两种点缺陷可以分别用符号 Ca_{Na} 和 V'_{Na} 来表示。若在 HCl 气氛中焙烧 ZnS 时, 晶体中将产生 Zn^{2+} 离子空位和 Cl^- 离子取代 S^{2-} 离子的杂质缺陷, 这两种缺陷则可分别用符号 V''_{Zn} 和 Cl'_{S} 来表示。又如在 SiC 中, 当用 N^{5+} 取代 C^{4+} 时, 生成的缺陷可表示为 N_{C} 。在 Si 中, 当用 B^{3+} 取代 Si^{4+} 时, 生成的缺陷可用 B'_{Si} 表示。

缺陷符号表示方法总结如下。

(1) 晶格结点空位

用 V_M 和 V_X 分别表示 M 原子空位和 X 原子空位, 下标 M 、 X 表示原子空位所在的位置。对于如 NaCl 那样的离子晶体, V_{Na} 表示缺少 1 个 Na^+ 的同时又少了 1 个电子; 同理, V_{Cl} 表示缺少 1 个 Cl^- 的同时又增加了 1 个电子。

(2) 填隙原子

M_i 和 X_i 分别表示 M 和 X 原子处在间隙位置上, 英文字母 i 是 interstitial (间隙) 的詞首。

(3) 错位原子 (misplaced atom)

M_X 表示 M 原子被错放到 X 位置上。在克罗格-文克表示法中, 下标总是指晶格中某种特定原子的位置。

(4) 溶质原子

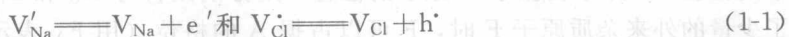
L_M 表示溶质原子 L 通过置换处在 M 的位置上, L_i 表示溶质原子 L 处在间隙位置上。例如, 在把 Cr_2O_3 掺入到 Al_2O_3 所形成的固溶体 (红宝石) 中, Cr_{Al} 表示 Cr^{3+} 处在 Al^{3+} 的位置。

(5) 电子和电子空穴

用符号 e' 表示电子, 上标 “'” 表示 1 个单位负有效电荷; 电子空穴用符号 $\text{h}^{\cdot}$ 表示, 上标 “ $\cdot$ ” 表示 1 个单位正有效电荷。

(6) 带电缺陷

在离子晶体 NaCl 中, 取走 1 个钠离子和取走 1 个钠原子相比, 少取走了 1 个电子, 因此, 钠离子空位必然和电子相联系。这种情况下, 钠离子空位可写成 V'_{Na} , 上标 “'” 表示 1 个单位的负有效电荷。同理, 取走 1 个 Cl^- , 相当于取走 1 个氯原子和 1 个电子, 因此, 氯离子空位会与电子空穴有关, 可记为 V_{Cl} , 上标 “ $\cdot$ ” 表示 1 个单位的正有效电荷。这两种离子空位, 可用反应式表示成



在离子性不如 NaCl 强的材料中, 可能出现准自由电子或准自由电子空穴。这种情况仍可用式 (1-1) 表示。

置换离子的带电缺陷, 可以用类似的方法表示。例如, Ca^{2+} 进入 NaCl 晶体置换 Na^+ , 与这个位置应有的正电荷相比, 多出 1 个有效正电荷, 写成 Ca^+_{Na} 。如果 CaO 和 ZrO_2 生成固溶体, Ca^{2+} 占据 Zr^{4+} 的位置, 则写成 Ca''_{Zr} , 带有 2 个有效负电荷。对于填隙原子带电缺陷, 可用 M_i 加上其在原点阵位置所带的电荷来表示, 例如 Zr_i^{+++} 和 O_i^{+} 。注意上标 “+” 和 “-” 是用来表示实际的带电离子的电荷, 而上标 “ $\cdot$ ” 和 “'” 则分别表示相对于主晶体晶格位置上的有效正、负电荷。在大部分情况下, 实际电荷并不等于有效电荷, 例如上述 Ca^+_{Na} 的有效电荷为 +1, 但 Ca^{2+} 的实际电荷是 +2。

(7) 缔合中心

除了单一的缺陷外, 一种或多种晶格缺陷可能会相互缔合成一组或一群。通常把发生缔

合的缺陷放在括号内来表示。例如在 NaCl 晶体中, 最邻近的钠空位和氯空位就可能缔合成空位对, 形成缔合中心, 反应式为



1.1.3 点缺陷和电子缺陷

(1) 本征缺陷

晶体中不含有外来杂质原子时的点缺陷称为本征缺陷, 热缺陷是材料固有的缺陷, 是本征缺陷 (native defects 或 intrinsic defects) 的主要形式。本征缺陷主要是指空位缺陷和填隙缺陷以及错位原子所造成的缺陷, 它们与温度的关系十分密切。根据缺陷所处的位置, 分为弗伦克尔缺陷 (Frenkel defects) 和肖特基缺陷 (Schottky defects) 两种。

① 弗伦克尔缺陷 在形成热缺陷时, 晶体中具有足够高能量的原子, 离开其平衡位置, 在其原来的位置上形成空位, 并且挤入晶体中的间隙位置, 造成微小的局部晶格畸变, 成为所谓的填隙原子, 这种缺陷称为弗伦克尔缺陷, 如图 1-2 所示。这种填隙原子是晶体本身所具有的, 所以又称为自填隙原子, 以区别于杂质原子。弗伦克尔缺陷的特点是填隙原子或离子与晶格结点空位成对出现, 晶体内局部晶格畸变, 但总体积不发生可观察到的改变。

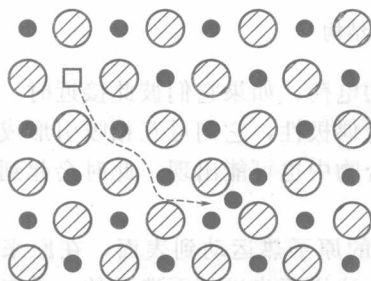


图 1-2 弗伦克尔缺陷

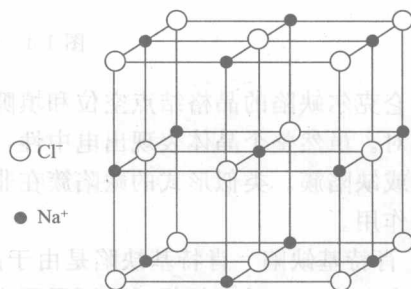


图 1-3 氯化钠的晶体结构

从能量状态来分析, 这些挤入晶格间隙的原子, 比处在点阵结点平衡位置上稳定态的原子能量要高。所以, 当弗伦克尔缺陷程度增加时, 结构的能量增加, 同时熵 (结构无规度) 也增加。在较高的温度下, 熵值较高的形式对于达到热力学稳定性所需要的极小自由能是有利的。从动力学角度分析, 原子一旦进入间隙位置, 要离开这个新的位置需要克服周围原子对它束缚所造成的势垒。由于热起伏, 填隙原子可能再获得足够的动能, 返回原来稳定态的平衡位置, 或者与其邻近的另一空位缔合, 也可能跃迁到其他间隙中去。缺陷的产生和复合是一种动态平衡过程, 即在一定的温度下, 对一定的材料来说, 弗伦克尔缺陷的数目是一定的, 并且是无规则且统计均匀地分布在整个晶体中。

在不同晶体中, 弗伦克尔缺陷浓度的大小与晶体结构有很大的关系。例如, 在岩盐结构 (NaCl 型) 离子晶体 (图 1-3) 中, 由于仅有的四面体间隙位置较小, 对于 NaCl 晶体本身而言, 很难产生弗伦克尔缺陷。事实上, 也没有在 NaCl 中观察到值得重视的弗伦克尔缺陷。然而在 AgBr 和 AgCl 晶体中, 由于正负离子半径相差较大, 小的质点容易填入由大的质点所围成的间隙中, 形成弗伦克尔缺陷。在填隙阳离子 Ag^+ 和 4 个相邻的 Br^- 或 Cl^- 之间大概有某种共价作用使缺陷稳定化, 并且使 AgBr 和 AgCl 形成弗伦克尔缺陷要比形成肖特基缺陷更加有利, 以至于在 AgBr 和 AgCl 晶体中, 占优势的是弗伦克尔缺陷。

在氟化钙结构中, 阳离子形成近似面心立方结构 [图 1-4(a)]。阳离子的配位数为 8, 存在着 $[\text{CaF}_8]$ 配位多面体 [图 1-4(b)]; 阴离子的配位数仅为 4, 存在着 $[\text{Ca}_4\text{F}]$ 配位多面体 [图 1-4(c)]。每形成 1 个阴离子空位 (同时造成填隙阴离子 F_i'), 只要断开 4 个 $\text{Ca}-\text{F}$ 键。

每形成 1 个阳离子空位，则要断开 8 个 $\text{Ca}-\text{F}$ 键，需要的能量比较高。所以在萤石型结构中，存在着填隙阴离子 F_i' 。具有萤石和反萤石型结构的另一些材料，如 ZrO_2 (O^{2-} 填隙离子) 和 Na_2O (Na^+ 填隙离子)，也有类似的缺陷。但总的来说，在离子晶体及共价晶体中形成弗伦克尔缺陷比较困难。

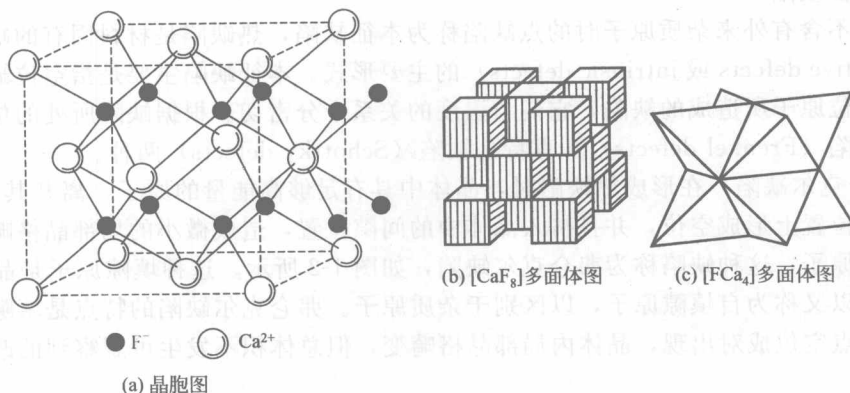


图 1-4 萤石 (CaF_2) 型结构

弗伦克尔缺陷的晶格结点空位和填隙离子带相反的电荷，如果它们彼此接近时，会互相吸引成对。虽然整个晶体表现出电中性，但缺陷对带有偶极性，它们可互相吸引形成较大的聚集或缺陷簇。类似形式的缺陷簇在非化学计量化合物中也可能出现，此时会起到第二相晶核的作用。

② 肖特基缺陷 肖特基缺陷是由于晶体表面附近的原子热运动到表面，在原来的原子位置留出空位，然后内部邻近的原子再进入这个空位，这样逐步进行而造成的，看来就好像是晶体内部原子跑到晶体表面上 (图 1-5)。显然，对于离子晶体，阴阳离子空位总是成对出现；但若是单质，则无这种情况。这种缺陷在晶体内部也能运动，也存在着产生和复合的动态平衡。对一定的晶体来说，在确定的温度下，缺陷的浓度也是一定的。空位缺陷的存在可用场离子显微镜直接观察到。

一般来说，随着温度的升高，缺陷的浓度会增大。对于典型的离子晶体碱金属卤化物，其肖特基缺陷形成能较低，所以，肖特基缺陷主要存在于碱金属卤化物中，但只有高温时才明显；对于氧化物而言，其离子性显然小于碱金属卤化物，所以它的肖特基缺陷形成能较高，只有在较高的温度下，肖特基缺陷才变得重要。

肖特基缺陷和弗伦克尔缺陷之间的重要差别之一，在于前者的生成需要一个像晶界、

位错或表面之类的晶格混乱区域，使得内部的质点能够逐步移到这些区域，并在原来的位置上留下空位，但弗伦克尔缺陷的产生并无此限制。当肖特基缺陷的浓度较高时，用比重法所测得的固体密度显著低于用 X 射线分析得出晶胞大小数据再经计算所得出的密度。

(2) 杂质缺陷

由于外来原子进入晶体中而产生的缺陷，称为杂质缺陷。杂质缺陷又可分为取代式杂质缺陷和间隙式杂质缺陷两类。

① 取代式杂质缺陷 一种杂质原子能否进入基质的晶

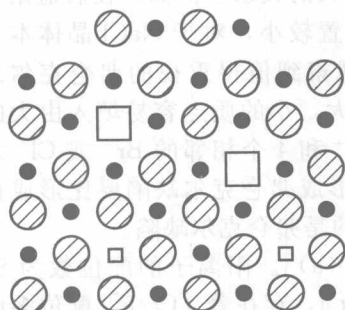


图 1-5 肖特基缺陷

体中，并取代其中某个原子，这取决于取代时的能量效应（包括离子间的静电作用能、键合能）以及相应的体积效应等因素。杂质原子应当到与它的电负性相近的原子位置上去。若晶体的各组成原子的电负性彼此相差不大，或杂质原子的电负性介于它们之间时，则杂质原子的大小等几何因素便成为决定掺杂过程能否进行的主要因素。在各种金属间化合物或共价化合物中，原子半径相近的（相差不大于 15%）元素可以互相取代。例如，Si 在 InSb 中占据 Sb 的位置；但在 GaAs 晶体中，Si 既可占据 Ga 的位置，也可占据 As 的位置。Ge 在 InSb 中可以占据 In 的位置，但在 GaSb 中则可占据 Sb 的位置。

杂质原子进入晶体时，可以置换晶格中的原子，进入正常结点位置，生成置换型杂（溶）质原子，也可能进入本来就没有原子的间隙位置，生成填隙型杂（溶）质原子。这些缺陷统称为杂质缺陷，如图 1-6 所示。形成置换型固溶体的杂质原子要有一定的条件。如果这些条件不满足，一般就不会形成置换型固溶体，如能生成固溶体的话，很可能是填隙型的。如果杂质的含量不大，并且温度的变化不会使它超过固溶体的溶解度极限的话，杂质缺陷的浓度就与温度无关。

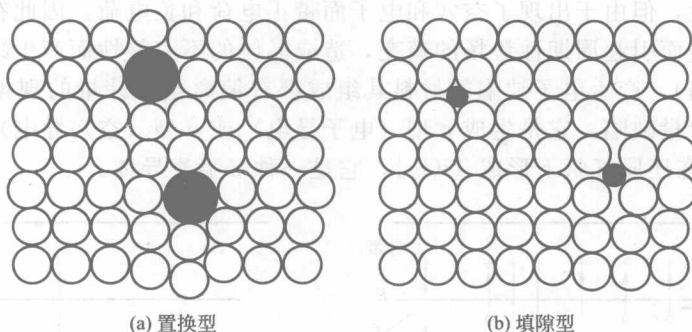


图 1-6 杂质缺陷

杂质原子进入晶体之后，由于它和原有原子的性质不同，不仅破坏了原有原子的有规则排列，引起了晶体中周期性势场的改变，而且使原有晶体的晶格发生局部畸变。如果杂质原子的价数与被取代的原子不同，还会引入空位或引起原有原子（离子）价态的变化。图 1-7 表示杂质引起主晶体晶格畸变的几种不同情况，前 3 种可能直接与杂质缺陷有关；后 1 种产生空位的情况，也可能由杂质缺陷引起。杂质缺陷是一种重要的缺陷，对陶瓷材料及半导体材料的性质有重要的影响。

② 间隙式杂质缺陷 杂质原子能否进入晶体原子间隙，主要取决于原子的体积效应，只有那些半径较小的原子或离子才能成为间隙式杂质缺陷。例如 H 原子、 Li^+ 和 Cu^+ 等。H 原子可以大量地进入由 Zr 原子密堆积所形成的四面体间隙中，生成 ZrH_{2-x} 半金属型氢化锆。

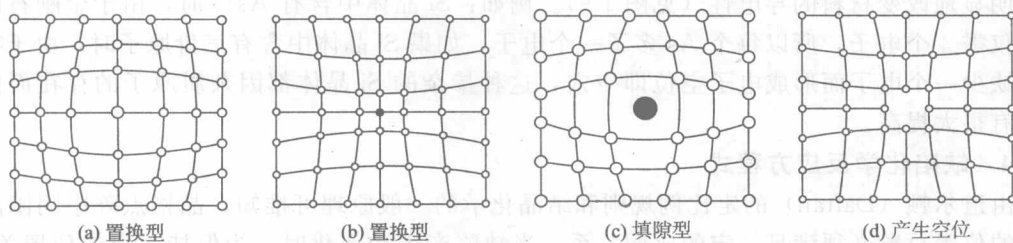


图 1-7 晶格畸变的几种情况

杂质原子取代点阵格位上的原子或者进入间隙位置时，一般说来，并不改变基质晶体的原有结构。外来的杂质原子，可以以原子的形式存在，也可以以离子化的形式存在，即以失去电子或束缚着的电子状态存在。如果外来的杂质原子以离子化的形式存在，当杂质离子的价态和它所取代的基质晶体中的离子的价态不同时，则会带有额外电荷，这些额外电荷必须同时由具有相反电荷的其他杂质离子来加以补偿，以保持整个晶体的电中性，从而使掺杂反应得以进行。例如，在 BaTiO_3 晶体中，如果其中少量的 Ba^{2+} 被 La^{3+} 所取代，则必须同时有相当数量的 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} ，生成物的组成为 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_3$ ，这种材料是一种 n 型半导体。又如彩色电视荧光屏中的蓝色发光粉 $\text{ZnS}:\text{AgCl}$ 中含有相等数量的、各约为 10^{-4} 原子分数的杂质缺陷 Ag_{Zn}' 和 $\text{Cl}_\text{S}^\bullet$ ，晶体的电荷才能呈中性。

(3) 电子缺陷

从能带理论分析，非金属固体具有价带、禁带或导带。当 0K 时，导带全部空着，而价带全部被电子填满。由于热能作用或其他能量传递过程，价带中电子得到能量而被激发到导带中，此时在价带留一空穴，在导带中也存在一个电子，如图 1-8 所示。这时，虽然未破坏原子排列的周期性，但由于出现了空穴和电子而带正电荷和负电荷，因此在它们周围形成了一个附加电场，进而引起周期性势场的畸变，造成晶体的不完整性而产生缺陷，称为电子缺陷（或称电荷缺陷），产生电子缺陷的材料其组成都有偏离化学计量的现象，因而电子缺陷也可称为非化学计量缺陷，它是生成 n 型（电子导电）或 p 型（空穴导电）半导体的重要基础。例如， TiO_2 在还原气氛下形成 TiO_{2-x} ，它是一种 n 型半导体。

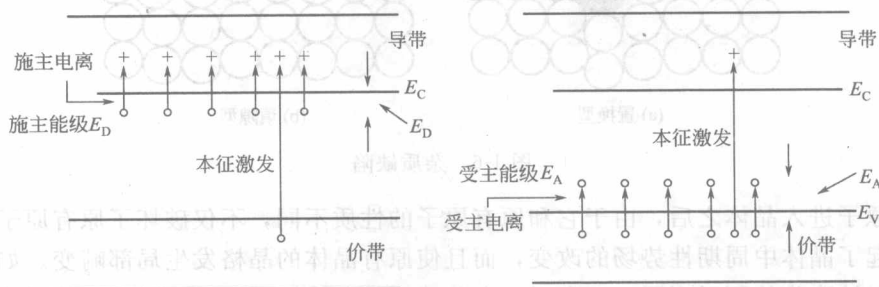


图 1-8 施主和受主的电子缺陷能级示意图

以上所说的是完全纯净、结构完整的本征半导体的情况，而在实际的晶体中总会含有一些杂质或其他点缺陷，而且在研究和应用半导体材料时，人们总是有控制地把一定量的杂质或缺陷引入晶体中。含量极微的杂质或其他点缺陷的存在，将改变晶体的能带结构，明显地导致电子和空穴的产生，并规定着晶体中电子和空穴的浓度及其运动，从而对晶体的各种性质产生决定性的影响。

元素半导体、氧化物及化合物半导体晶体中的替位式杂质，通常引起并存的电子缺陷，从而明显地改变材料的导电性（见图 1-9）。例如： Si 晶体中含有 As^{5+} 时，由于金刚石四面体键仅需 4 个电子，所以每个 As 多了一个电子；如果 Si 晶体中含有三价原子时，由于共价键中缺少一个电子而形成电子空位即空穴，这种掺杂的 Si 晶体都因杂质原子的存在而使电导率有很大提高。

1.1.4 缺陷化学反应方程式

由道尔顿 (Dalton) 的定比例规则和结晶化学的一般原理可推知，晶格点阵中阴阳离子结点的位置总数必须满足一定的比例关系。当缺陷产生和变化时，为保持一定的位置关系，各类点缺陷，包括本征缺陷、杂质缺陷及电子缺陷等，都可以看作是像原子和离子一样的类

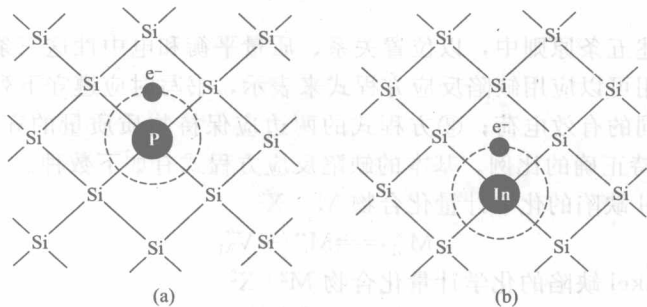


图 1-9 硅元素中引入施主和受主时形成电子缺陷示意图

化学组元，它们作为物质的组分而存在，或者参加化学反应。

如果把固体材料中的每种缺陷都当作化学物质来处理，那么材料中的缺陷反应就可以和一般的化学反应一样，用反应方程式来描述，并可以把质量作用定律之类的概念应用于缺陷的反应。下面以化合物 M_aX_b 为例分别介绍缺陷反应式书写的几个主要原则。

① 位置关系 在化合物 M_aX_b 中，M 的位置数必须与 X 的位置数保持 $a:b$ 的正确比例。例如在 MgO 中，Mg 的位置数:O 的位置数=1:1；在 Al_2O_3 中，Al 的位置数与 O 的位置数比是 2:3。如果在实际晶体中，M 与 X 原子的比例不符合 $a:b$ 的关系，就表明存在着缺陷。例如在理想的化学计量 TiO_2 中，Ti 与 O 位置数之比应为 1:2，而实际晶体中是氧不足，其分子式为 TiO_{2-x} ，那么在晶体中就必然要生成氧空位，以保持位置关系。当杂质离子处于间隙位置时，不影响位置关系。

② 位置产生 可能引入晶格空位，例如 V_M ；也可能把 V_M 消除，相当于增加或减少 M 的点阵位置数。此外，引入与原有晶体相同的原子，例如引入 X，除非生成填隙离子，否则相当于增加 X 亚晶格的点阵位置数。归纳起来，与位置有关的缺陷有 V_M 、 V_X 、 M_M 、 M_X 、 X_M 和 X_X 等，此处 M_M 和 X_X 可由式(1-3)右边所示的表面位置来理解，与位置无关的缺陷有 e' 、 h' 、 M_i 和 L_i 等。

③ 表面位置 在产生肖特基缺陷时，晶格中原子迁移到晶体表面，在晶体内部留下空位的同时，增加了晶格点阵结点的位置数目。由于跑到表面的正负离子及其引起的空位总是成对或按化学计量关系出现，所以位置关系保持不变。例如在 MgO 中，镁离子和氧离子离开各自所在的位置，迁移到晶体表面或晶界上，反应式如下



此式左边表示离子都处在正常的位置上，不存在缺陷；反应之后，形成了表面离子和内部的空位。因为从晶体内部迁移到表面上的镁离子和氧离子在表面生成一个新离子层，这一层和原来的表面离子层并没有本质的差别。因此，可把方程(1-3)左右两边消去同类项，写成



式中数字 0 指无缺陷状态。

④ 质量平衡 和化学反应方程式一样，缺陷反应方程式两边的质量应平衡。这里必须注意，缺陷符号的下标只是表示缺陷的位置，对质量平衡并没有作用。缺陷反应方程式中的空位对质量平衡也不起作用。

⑤ 电中性 晶体必须保持电中性。在晶体内部，虽然中性粒子能产生两个或更多的带异号电荷的缺陷，但是，电中性的条件要求缺陷反应式两边具有相同数量的总有效电荷，而

不必分别等于零。

一般来说,上述五条原则中,以位置关系、质量平衡和电中性这三条最为重要。

缺陷的相互作用可以应用缺陷反应方程式来表示,书写时应遵守下列三条规则:①方程式的两边应具有相同的有效电荷;②方程式的两边应保持物质质量的守恒;③M的格点数与X的格点数应保持正确的比例。基本的缺陷反应方程式有如下数种。

① 具有 Frenkel 缺陷的化学计量化合物 $M^{2+}X^{2-}$



② 具有反 Frenkel 缺陷的化学计量化合物 $M^{2+}X^{2-}$



③ 具有 Schottky 缺陷的化学计量化合物 $M^{2+}X^{2-}$



④ 具有反 Schottky 缺陷的化学计量化合物 $M^{2+}X^{2-}$



⑤ 具有反结构缺陷的化学计量化合物 $M^{2+}X^{2-}$



只有当 M 与 X 的尺寸相近、电负性差值较小时,才有可能形成反结构缺陷,如在金属间化合物 Bi_2Te_3 、 Mg_2Sn 中及在尖晶石型铁氧体材料 AB_2O_4 中的 A 位与 B 位。

⑥ 非化学计量化合物 $M_{1-y}X$ (阳离子缺位)



如缺陷反应按上列过程充分地进行,则有



如果固体材料内导通电流的载流子主要为 $h^{\cdot}$,则这类材料可以称为 p 型半导体材料,例如, Ni_{1-y}O 、 Fe_{1-y}O 、 Co_{1-y}O 、 Mn_{1-y}O 、 Cu_{2-y}O 等在一定的烧结条件下均可以制成 p 型半导体材料。

⑦ 非化学计量化合物 MX_{1-y} (阴离子缺位)



如果缺陷反应按上述过程充分地进行,则有



如果固体材料导通电流的载流子主要为 $e^{\prime}$,则这类材料称为 n 型半导体材料,例如 TiO_{2-y} 、 ZrO_{2-y} 、 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$ 、 CeO_{2-y} 、 WO_{2-y} 等在一定的烧结条件下均可以制成 n 型半导体材料。

⑧ 非化学计量化合物 $M_{1+y}X$ (阳离子间隙)

